

## Process for the preparation of carboxylic acid esters

**Patent number:** DE3105399  
**Publication date:** 1982-10-21  
**Inventor:** SCHLEPPINGHOFF BERNHARD DIPL C (DE);  
LEBLANC HANS DIPL CHEM DR (DE); MALLMANN  
KARL-HEINZ (DE)  
**Applicant:** ERDOELCHEMIE GMBH (DE)  
**Classification:**  
- international: C07C67/04; C07C67/00; (IPC1-7): C07C67/04  
- european: C07C67/04  
**Application number:** DE19813105399 19810214  
**Priority number(s):** DE19813105399 19810214

[Report a data error here](#)

### Abstract of DE3105399

The present invention relates to a process for the preparation of carboxylic acid esters by reaction of olefins with aliphatic or aromatic carboxylic acids. The reaction according to the invention is performed on acidic ion exchangers whose acid groups are partially neutralised by cations. By this means, the undesired formation of oligomers or polymers is largely suppressed. Depending on the sensitivity to polymerisation of the olefins to be reacted, 1 to 50% of all acid groups present are neutralised when using olefins and/or carboxylic acids which are only slightly sensitive to polymerisation. When using olefins and/or carboxylic acids which are highly sensitive to polymerisation, about 35 to 85% of all the acid groups of the ion exchanger present are neutralized. Monovalent cations are preferably employed for neutralisation. In addition to metal cations, the hydronium ion, the ammonium ion or various alkylammonium ions can be employed. The process according to the invention can be carried out at a temperature of about 0 to 140 DEG C and a pressure of about 0.5 to 100 bar.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



DEUTSCHES  
PATENTAMT

21 Aktenzeichen:  
22 Anmeldetag:  
43 Offenlegungstag:

P 31 05 399.8  
14. 2. 81  
21. 10. 82

Geheimhaltung

71 Anmelder:  
EC Erdölchemie GmbH, 5000 Köln, DE

72 Erfinder:  
Schleppinghoff, Bernhard, Dipl.-Chem. Dr.; LeBlanc, Hans,  
Dipl.-Chem. Dr.; Mallmann, Karl-Heinz, 4047 Dormagen, DE

54 Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern durch Umsetzung von Olefinen mit aliphatischen bzw. aromatischen Carbonsäuren. Die erfindungsgemäße Umsetzung wird an sauren Ionenaustauschern vorgenommen, deren Säuregruppen teilweise durch Kationen neutralisiert sind. Hierdurch wird die unerwünschte Bildung von Oligomeren oder Polymeren weitgehend unterdrückt. In Abhängigkeit von der Polymerisationsempfindlichkeit der umzusetzenden Olefine werden beim Einsatz von wenig polymerisationsempfindlichen Olefinen und/oder Carbonsäuren 1 bis 50% aller vorhandenen Säuregruppen neutralisiert. Beim Einsatz von stark polymerisationsempfindlichen Olefinen und/oder Carbonsäuren werden etwa 35 bis 85% aller vorhandenen Säuregruppen des Ionenaustauschers neutralisiert. Zur Neutralisation werden bevorzugt einwertige Kationen eingesetzt. Neben Metallkationen sind auch das Hydroxoniumion, das Ammoniumion oder verschiedene Alkylammoniumionen einsetzbar. Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei einer Temperatur von etwa 0 bis 140° C und einem Druck von etwa 0,5 bis 100 bar durchgeführt werden.

(31 05 399)

DE 3105399 A1

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern durch Umsetzung von Olefinen mit Carbonsäuren in Gegenwart von sauren Ionenaustauschern, dadurch gekennzeichnet, daß man Ionenaustauscher, bei denen die Säuregruppen teilweise durch Kationen neutralisiert sind, bei 0 bis 140°C und 0,5 bis 100 bar einsetzt.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Säuregruppen des Ionenaustauschers Sulfonsäuregruppen sind.
- 3) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermatrix des Ionenaustauschers ein mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol ist.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Neutralisationsgrad des sauren Ionenaustauschers beim Einsatz wenig polymerisationsempfindlicher Olefine und/oder Carbonsäuren 1 - 50 % aller vorhandenen Säuregruppen beträgt.
- 5) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Neutralisationsgrad des sauren Ionenaustauschers beim Einsatz stark polymerisationsempfindlicher Olefine und/oder Carbonsäuren 35 - 85 % aller vorhandenen Säuregruppen beträgt.

- 27 -

.2.

- 6) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur Neutralisation einwertige Kationen eingesetzt werden.
- 5 7) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Kation das Hydroniumion  $H_3O^+$  eingesetzt wird.
- 10 8) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der teilweise neutralisierte Ionenaustauscher in einer Menge von 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Reaktionspartnern, bei diskontinuierlicher Reaktionsführung eingesetzt wird.
- 15 9) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der teilweise neutralisierte Ionenaustauscher bei kontinuierlicher Reaktionsführung in einer Menge von 10 bis 200 Gew.-%, bezogen auf den stündlichen Durchsatz an Gesamtmenge des Olefins und der Carbonsäure eingesetzt wird.
- 20 10) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß bei 20 bis 120°C und einem Druck von 1 bis 20 bar gearbeitet wird.

EC 119

EC Erdölchemie GmbH

Köln-Worringen

Ha/bc/c

Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern durch Umsetzung von Olefinen mit aliphatischen bzw. aromatischen Carbonsäuren.

5 Es ist bekannt, daß man Olefine mit Carbonsäuren in Gegenwart von starken Mineralsäuren oder Lewissäuren verestern kann. Diese Säuren haben eine Reihe von Nachteilen, wie Korrosionsprobleme, Probleme der Abtrennung der Säuren vom Reaktionsgemisch, die Gefahr der Esterrückspaltung bei unvollkommener Abtrennung  
10 der Säure und die Polymerisation der eingesetzten Olefine im Maße ihrer Polymerisationsneigung.

Bekannt ist auch die Veresterung von Olefinen mit Carbonsäuren in Gegenwart von Sulfonsäuregruppen enthaltenden Ionenaustauschern. So wird die dis-  
15 kontinuierliche Veresterung von 1-Buten mit verschiedenen Mono- und Dicarbonsäuren mittels wasserfreier sulfonierter Styrol-Divinylbenzol-Polymerisate

als Katalysatoren in US-PS 3 037 052 beschrieben. Der Einsatz makroporöser sulfonsaurer Ionenaustauscher zur kontinuierlichen Herstellung von Isopropylestern aus Propylen wird in der DE-OS 2 306 586 beansprucht.

- 5 Die sauren Ionenaustauscher haben aber mit den Mineral- und Lewissäuren gemeinsam den Nachteil, daß auch sie beim Einsatz polymerisationsempfindlicher Olefine neben der katalytischen Veresterung stets Oligomere und/oder Polymere aus diesen Olefinen bilden. Speziell beim Einsatz von Olefinen mit konjugierten Doppelbindungen entstehen statt der gewünschten Ester überwiegend solche unerwünschten Polymerisate. Das gleiche Problem entsteht beim Einsatz ungesättigter Carbonsäuren als Säurekomponente bei der Veresterung.
- 10
- 15 Aus der DE-OS 27 06 465 ist es ferner bekannt, aus Butadien-haltigen  $C_4$ -Kohlenwasserstoffströmen selektiv das i-Buten durch Veretherung mit einem niederen Alkanol zu entfernen, wobei in Gegenwart eines sulfonierten vernetzten Polystyrols gearbeitet wird, das teilweise mit Alkaliionen belegt ist, um eine unerwünschte Veretherung des Butadiens zu unterdrücken.
- 20
- 25 Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern durch Umsetzung von Olefinen mit Carbonsäuren in Gegenwart von sauren Ionenaustauschern gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Ionenaustauscher, bei denen die Säuregruppen teilweise durch Kationen neutralisiert sind, bei 0 bis 140°C und 0,5 bis 100 bar einsetzt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden saure Ionenaustauscher eingesetzt. Solche Ionenaustauscher enthalten beispielsweise Carboxylgruppen, Phosphonsäuregruppen oder Sulfonsäuregruppen, bevorzugt Sulfonsäuregruppen. Die polymere Matrix kann hierbei durch Polymerisation oder Polykondensation entstanden sein und beispielsweise vernetzte Styrol-Divinylbenzol-Polymere, vernetzte Phenol-Formaldehyd-Kondensate oder vernetzte Polyacrylharze umfassen. Bevorzugt werden Sulfonsäuregruppen enthaltende Styrol-Divinylbenzol-Polymerisate oder Sulfonsäuregruppen enthaltende Phenol-Formaldehyd-Kondensate, besonders bevorzugt Sulfonsäuregruppen enthaltende Styrol-Divinylbenzol-Polymerisate, eingesetzt. Erfindungsgemäß einsetzbare Ionenaustauscher haben eine Ionenaustauscherkapazität von beispielsweise 1 bis 8 Milliäquivalent, bevorzugt 2 bis 6, besonders bevorzugt 3 bis 5, pro g trockene Ionenaustauschersubstanz.

Erfindungsgemäß werden die Säuregruppen der genannten sauren Ionenaustauscher teilweise durch Kationen neutralisiert. Als Kationen hierfür seien beispielsweise einwertige, zweiwertige oder dreiwertige, bevorzugt einwertige Kationen genannt. Beispiele für solche Kationen sind die von den folgenden Metallen abgeleiteten Ionen: Aluminium, Eisen, Zink, Cadmium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Kupfer, Silber, Lithium, Gallium, Kupfer, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium. Erfindungsgemäß einsetzbar sind ferner das Hydroniumion  $H_3O^+$ , das Ammoniumion und Alkylammonium-Ionen. Bevorzugte Verwendung finden

5 Metallionen mit Radien im Bereich von etwa 0,9 bis etwa 1,7 Å. Dies entspricht etwa der bereits genannten Bevorzugung der einwertigen Kationen vor den zwei- und dreiwertigen Kationen. Beispielsweise seien die folgenden Ionenradien einwertiger Ionen genannt (Handbook of Chemistry and Physics 1968/69, Seite F 152/153):

10	Ion (einwertig)	Li	Ga	Cu	Na	Ag	K	NH <sub>4</sub>	Rb	Cs
	Radius in Å	0,68	0,81	0,96	0,97	1,26	1,33	1,43	1,47	1,67

15 Die Säuregruppen der eingesetzten sauren Ionenaustauscher werden mit den genannten Kationen teilweise neutralisiert. Der Grad der Neutralisation richtet sich nach der Polymerisationsempfindlichkeit der eingesetzten Olefine beziehungsweise der Carbonsäuren.  
Er liegt bei wenig polymerisationsempfindlichen Einsatzstoffen beispielsweise bei 1-50 %, bevorzugt 3-40 %, besonders bevorzugt 5-25 % und bei stark polymerisationsempfindlichen Einsatzstoffen etwa bei 35-85 %, bevorzugt 20 40-80 %, bevorzugt 45-75 % aller vorhandenen Säuregruppen.

25 Die erfindungsgemäß einzusetzenden und mit den genannten Kationen zu dotierenden Ionenaustauscher können in der Gelform oder in makroporöser Struktur, bevorzugt in makroporöser Struktur, vorliegen. Sie können sowohl in Kugelform mit Kugeldurchmessern von 0,1 bis 3 mm, als auch als feingemahlenes Pulver mit Teilchengrößen von 1µ bis 0,1 mm eingesetzt werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden, teilweise neutralisierten sauren Ionenaustauscher

EC 119



- 5 -

. 7.

können die in saurer Form vorliegenden Ionenaustauscher in Wasser suspendiert werden und mit Lösungen von Salzen oder Hydroxiden der genannten Kationen behandelt werden, wobei der gewünschte Dotierungsgrad an Kationen durch die Mengen des Ionenaustauschers in saurer Form, die Kapazität des Ionenaustauschers und die Menge des zugesetzten Salzes oder Hydroxids eingestellt werden können. Nach der Aufnahme der in die wäßrige Suspension eingebrachten Kationen durch den Ionenaustauscher, was im allgemeinen in etwa einer halben bis 3 Stunden beendet ist, wird der dotierte Ionenaustauscher, beispielsweise durch Filtration, von der wäßrigen Lösung getrennt, gegebenenfalls neutral gewaschen und bei erhöhter Temperatur, beispielsweise 60 bis 120°C, gegebenenfalls im Vakuum, getrocknet.

Eine weitere Variante zur Herstellung von erfindungsgemäß einsetzbaren mit Kationen dotierten sauren Ionenaustauschern besteht darin, daß der saure Ionenaustauscher in der  $H^+$ -Form zunächst getrocknet wird, so dann in einer wasserfreien flüssigen Carbonsäure oder in der wasserfreien Lösung einer Carbonsäure in einem inerten Lösungsmittel suspendiert wird und anschließend mit der vorberechneten Menge des wasserfreien Salzes, dessen Kation zur Dotierung des sauren Ionenaustauschers vorgesehen ist, versetzt wird. Hierbei findet ein Austausch eines Teils der  $H^+$ -Ionen des sauren Ionenaustauschers gegen das Kation des zugesetzten Salzes statt, wobei gleichzeitig die dem zugesetzten Salz zugrundeliegende freie Säure gebildet wird. In bevorzugter Weise wird bei dieser Herstellungs-

variante der saure Ionenaustauscher in der Carbonsäure suspendiert, die beim späteren Einsatz des dotierten Ionenaustauschers als Säurekomponente bei der Veresterung vorgesehen ist. Ebenso wird als zuzusetzendes Salz

5 ein Salz des zur Dotierung vorgesehenen Kations mit der gleichen Säure eingesetzt, die zur Herstellung der Suspension und bei der späteren Veresterung als Säurekomponente vorgesehen ist. Soll also beispielsweise der saure Ionenaustauscher mit Ammoniumionen dotiert

10 werden und später für eine Acetoxylierung von Olefinen eingesetzt werden, so suspendiert man diesen sauren Ionenaustauscher in Essigsäure und setzt eine vorberechnete Menge Ammoniumacetat hinzu. Für andere zur Dotierung vorgesehene Ionen und andere zur Veresterung

15 vorgesehene Carbonsäuren wird analog verfahren.

Noch eine weitere Variante zur Herstellung von mit Kationen dotierten sauren Ionenaustauschern für den Fall, daß als Dotierungskation das Hydroniumion  $\text{H}_3\text{O}^+$  verwendet wird, besteht darin, daß der getrocknete,

20 in der  $\text{H}^+$ -Form vorliegende saure Ionenaustauscher in einem wasserfreien Lösungsmittel suspendiert wird, das anschließend mit der vorberechneten Menge Wasser versetzt wird. Hierbei bilden sich aus dem zugesetzten Wasser und dissoziierbaren, aber zunächst nicht dissoziierten H-Atomen der Säuregruppen die gewünschten

25  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen. Entsprechend der vorberechneten zugesetzten Menge Wasser ist sodann ein Teil der Säuregruppen mit den gewünschten  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen besetzt, während die restlichen Säuregruppen lediglich das ursprüngliche H-Atom

- tragen. Auch bei dieser Variante wird als wasser-  
freies organisches Lösungsmittel bevorzugt die Carbon-  
säure verwendet, die beim späteren Einsatz des dotier-  
ten Ionenaustauschers als Säurekomponente in Betracht  
5 kommt. Weitere verwendbare organische Lösungsmittel  
sind beispielsweise Ketone, wie Aceton oder Methyl-ethyl-  
keton, Nitrile, wie Acetonitril, N-disubstituierte  
Amide, wie Dimethylformamid, oder Äther, wie Diethyläther,  
Dioxan oder Tetrahydrofuran.
- 10 In den beschriebenen Varianten der Dotierung des sau-  
ren Ionenaustauschers in einem wasserfreien organi-  
schen Lösungsmittel kann anschließend dieses Lösungs-  
mittel abfiltriert, abzentrifugiert oder verdampft werden  
und der dotierte Ionenaustauscher erfindungsgemäß ein-  
15 gesetzt werden. Zweckmäßigerweise wird jedoch für den  
Fall, daß als Lösungsmittel die gleiche Säure verwendet  
wurde, die später zur Veresterung eingesetzt wird, diese  
Säure nicht entfernt, sondern auf den späteren Ver-  
esterungsansatz angerechnet.
- 20 Der mit Kationen dotierte saure Ionenaustauscher kann  
nach der Dotierung in der ursprünglich eingesetzten  
Korngröße des nicht-dotierten Ionenaustauschers er-  
findungsgemäß eingesetzt werden. Er kann jedoch auch  
gemahlen werden und in einer kleineren durchschnitt-  
25 lichen Korngröße eingesetzt werden, die bereits be-  
schrieben wurde.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in diskontinuierlicher  
und in kontinuierlicher Form durchgeführt werden. Bei der

EC 119

kontinuierlichen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann der teilweise durch Kationen neutralisierte saure Ionenaustauscher in einem den Reaktionspartnern durchströmtem Festbett oder Wirbelbett angeordnet sein  
5 oder als Suspension gemeinsam mit den Reaktionspartnern in den Reaktor eingespeist werden und nach Durchlaufen des Reaktors durch geeignete Maßnahmen, beispielsweise Filtration oder Zentrifugieren, von den Reaktionsprodukten abgetrennt werden, um mit frischem Einsatzmaterial  
10 erneut erfindungsgemäß eingesetzt zu werden. Als mittlere Verweilzeit der Reaktionspartner im Reaktor in Gegenwart des teilweise mit Kationen neutralisierten sauren Ionenaustauschers bei kontinuierlicher Betriebsweise sei beispielsweise eine Zeit von 0,1 bis 5, bevorzugt 0,5 bis  
15 3 Stunden, genannt.

Der teilweise durch Kationen neutralisierte saure Ionenaustauscher wird im erfindungsgemäßen Verfahren bei diskontinuierlicher Reaktionsführung in einer Menge von 0,5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%,  
20 bezogen auf die Gesamtmenge des Olefins und der Carbonsäure, und bei kontinuierlicher Reaktionsführung in einer Menge von 10 bis 200, bevorzugt 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf den stündlichen Durchsatz an Gesamtmenge des Olefins und der Carbonsäure eingesetzt.  
25 Der teilweise mit Kationen neutralisierte saure Ionenaustauscher kann jedoch wiederholt eingesetzt werden, so daß bei der Betrachtung der Gesamtmenge der wiederholten Reaktionsansätze die Menge des erfindungsgemäß

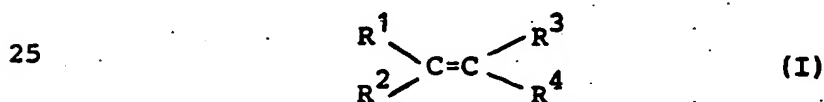
- 8 -

. 11 .

einzusetzenden, mit Kationen teilweise neutralisierten sauren Ionenaustauschers, bezogen auf die Gesamtmengen an Olefin und Carbonsäure aus allen Ansätzen, erheblich unter den angegebenen Mengen liegt.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren wird beispielsweise bei einer Temperatur von 0 bis 140°C, bevorzugt 20 bis 120°C und einem Druck von etwa 0,5 bis 100 bar, bevorzugt von 1 bis 20 bar, durchgeführt. Es kann grundsätzlich in der Gas- oder in der Flüssigphase durchgeführt werden. Bevorzugt ist die Durchführung in der Flüssigphase. Da bei der bevorzugten Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Reaktionspartner wenigstens teilweise in der flüssigen Phase vorliegen sollen und den erfindungsgemäß eingesetzten, mit
- 10 Kationen dotierten Ionenaustauscher benetzen sollen, werden höhere Drucke innerhalb des genannten Bereiches vorwiegend dann angewendet, wenn bei höheren Reaktions-temperaturen die Dampfdrucke der Reaktionspartner stark ansteigen, bzw. die Normaldruck-Siedepunkte einzelner
- 15 oder aller Reaktionspartner überschritten sind. Geringere Drucke als die angegebene Untergrenze von 0,5 bar kommen daher nur in Ausnahmefällen in Betracht.
- 20

Als Olefine für das erfindungsgemäße Verfahren können beispielsweise solche der allgemeinen Formel



eingesetzt werden, in der

- $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Halogen oder Cyano bedeuten, weiterhin
- 5  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  zusätzlich und unabhängig voneinander der Alkoxy, Alkylcarbonyl, Carboxyl oder Alkoxycarbonyl bedeuten, weiterhin
- $R^1$  und  $R^3$  zusätzlich und unabhängig voneinander für Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Alkylcarbonyloxy stehen und worin weiterhin
- 10  $R^1$  und  $R^3$  gemeinsam mit der C = C-Doppelbindung, die sie substituierten, einen Cycloalken- oder Cycloalkapolyenring, ein mehrcyclisches Ringsystem oder den Maleinsäureanhydridring bilden.

Unter den Olefinen der Formel (I) gelten solche der  
15 Formel



in der

- $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl bedeuten,
- 20 als relativ wenig polymerisationsempfindlich, während die restlichen Olefine der Formel (I), die nicht gleichzeitig unter die Formel (II) fallen als relativ stark polymerisationsempfindlich gelten.

- 14 -  
13.

- Alkyl kann hierbei beispielsweise 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 8, besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome haben. Cycloalkyl beziehungsweise Cycloalkenyl kann beispielsweise 3 bis 10, bevorzugt 5 bis 8 Kohlenstoffatome
- 5 haben. Alkenyl kann beispielsweise 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 4 C-Atome haben, wobei die Stellung der Doppelbindung im Alkenylrest für den Fall, daß Alkenyl mehr als 2 C-Atome enthält, sowohl in Nachbarschaft zur Doppelbindung der Formel
- 10 (I) als auch in einer entfernteren Stellung zu dieser Doppelbindung stehen kann. Aryl hat beispielsweise 6 bis 14 C-Atome und ist bevorzugt Phenyl. Aralkyl hat beispielsweise 7 bis 16, bevorzugt 7 bis 12 C-Atome und ist besonders bevorzugt Benzyl. Halogen ist bei-
- 15 spielsweise Fluor, Chlor oder Brom, bevorzugt Fluor oder Chlor, besonders bevorzugt Chlor. Alkoxy, Alkyl-carbonyl, Alkylcarbonyloxy und Alkoxycarbonyl haben jeweils in ihren Alkylteilen 1 bis 12, bevorzugt 1 bis 8, besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Für den
- 20 Fall, daß  $R^1$  und  $R^3$  gemeinsam mit der C=C-Doppelbindung einen Cycloalkenring oder einen Cycloalkapolyenring bilden, hat dieser 4 bis 12, bevorzugt 5 bis 8 Ringglieder und 1 bis 4, bevorzugt 1 bis 2 Doppelbindungen.  $R^1$  und  $R^3$  können auch gemeinsam
- 25 mit der C=C-Doppelbindung ein mehrcyclisches Ringsystem, wie Norbornen oder andere olefinisch unge-

- 12 -  
14.

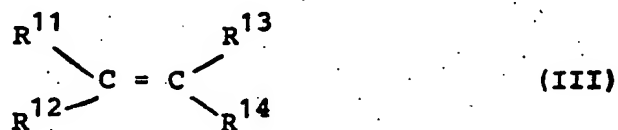
sättigte polycyclische Terpene, bilden. Die genannten Substituenten können selbstverständlich ihrerseits durch weitere Gruppen substituiert sein, wie Methyl, Ethyl, Halogen, Methoxy, Ethoxy, Carboxyl oder Cyano.

Als Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Olefine seien genannt: Ethylen, Propylen, n-Buten, i-Buten, 2-Methylbuten-1, 2-Methylbuten-2, 2-Methylpenten-1, 2-Methylpenten-2, 3-Methylpenten-2, 2,3-Dimethylbuten-1, 2,3-Dimethylbuten-2, 2-Methylhexen-1, 2-Methylhexen-2, 3-Methylhexen-2, 2,3-Dimethylpenten-1, 2,3-Dimethylpenten-2, 2,3-Dimethylhexen-1, 2,3-Dimethylhexen-2, n-Penten-1, n-Hexen-1, n-Hepten-1, n-Octen-1, n-Decen-1, n-Dodecen-1, 3,3-Dimethylhepten, 2,3,4-Trimethylhepten, Styrol, o-Methylstyrol, o-Methylstyrol, m-Methylstyrol, p-Methylstyrol, 3,4-Dimethylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, Ethylstyrol, weitere an der Vinylgruppe oder im aromatischen Kern durch oben genannte Substituenten substituierte Styrole, Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohexadiene, Hexadien-1,5, Butadien-1,2, Butadien-1,3, Isopren, 2,3-Dimethylbutadien, Pentadien-1,3, Cyclopentadien-1,3, Cyclohexadien-1,3, Cycloheptadien-1,3, Cyclooctatetraen, Myrcen, Octadien-1,7, Vinylcyclohexen, Norbornen, die Stoffgruppe der Terpene, Allylacetat, Vinylchlorid, Acrylnitril, Vinylmethylether, Vinyl-ethylether, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäuremonoalkylester, Maleinsäuredialkylester, Fumarsäure, Halogenmaleinsäure, Alkylmaleinsäure.



- 13 -  
15.

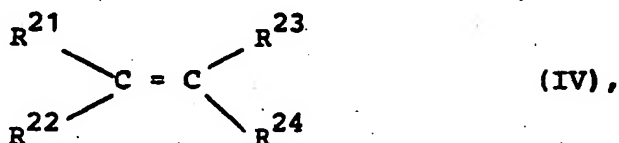
Im erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt Olefine der Formel



eingesetzt, in der

- 5  $R^{11}$  und  $R^{13}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Aryl, Aralkyl, Halogen, Alkoxy, Carboxyl, Alkoxyl-carbonyl oder Cyano bedeuten, wobei  $R^{11}$  zusätzlich Alkylcarbonyl oder
- 10  $R^{12}$  und  $R^{14}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Halogen oder Cyano stehen und
- 15  $R^{11}$  und  $R^{13}$  gemeinsam mit der C = C-Doppelbindung, die sie substituieren, einen Cycloalken- oder Cycloalkapolyenring oder den Maleinsäure-anhydridring bilden.

Besonders bevorzugte Olefine sind solche der Formel



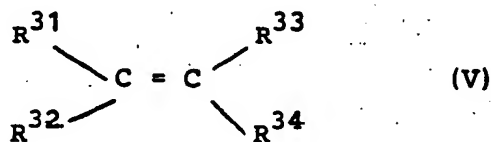
20 in der

EC 119

- 16 -

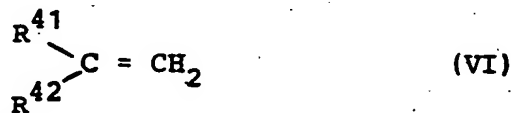
- 5  $R^{21}$  für Alkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Phenyl, Halogen, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Carboxyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy oder Cyano steht,
- $R^{22}$  Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Halogen oder Cyano bedeutet,
- $R^{23}$  Wasserstoff, Alkyl oder Halogen bedeutet,
- $R^{24}$  für Wasserstoff oder Alkyl steht und
- 10  $R^{21}$  und  $R^{23}$  gemeinsam mit der C = C-Doppelbindung, die sie substituieren, einen Cycloalkenring oder den Maleinsäureanhydridring bilden.

In ganz besonders bevorzugter Weise werden Olefine der Formel



eingesetzt, in der

- 15  $R^{31}$  für Alkyl, Alkenyl, Phenyl, Halogen, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Carboxyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy oder Cyano stehen und
- $R^{32}$ ,  $R^{33}$  und  $R^{34}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl bedeuten.
- 20 Unter den Verbindungen der Formel (IV) sind weiterhin solche der Formel



EC 119

hervorzuheben, in der

R<sup>41</sup> Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkylcarbonyloxy und

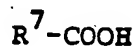
R<sup>42</sup> Wasserstoff oder Alkyl bedeuten.

Die genannten Olefine können selbstverständlich einzeln  
5 oder im Gemisch eingesetzt werden, wobei im letzteren  
Fall auch Estergemische mit verschiedener alkoholischer  
Komponente anfallen. Weiterhin können die Olefine auch  
im Gemisch mit Inertstoffen eingesetzt werden. Wichtige  
Inertstoffe sind beispielsweise beigemischte Alkane, so  
10 daß beispielsweise Kohlenwasserstoffgemische, die aus  
einem Olefin und einem oder mehreren Alkanen oder aus  
mehreren Olefinen und einem oder mehreren Alkanen  
bestehen, eingesetzt werden können, wie sie beispiels-  
weise bei der Crackung oder der Dehydrierung von Koh-  
15 lenwasserstoffen, beispielsweise aus Erdöl, in Raffine-  
rien oder petrochemischen Anlagen anfallen. Weiterhin  
können Kohlenwasserstoffgemische, die beispielsweise  
bei der Oligomerisierung von Olefinen, bei der Isomeri-  
sierung von Olefinen oder bei der Kohlenoxidhydrierung  
20 entstehen, eingesetzt werden. Das Reaktionsmedium  
kann darüberhinaus weitere inerte Lösungsmittel, wie  
halogenierte Kohlenwasserstoffe, Äther und/oder Ketone,  
enthalten.

Als Carbonsäuren für das erfindungsgemäße Verfahren

- 16 -  
18.

können beispielsweise solche der Formel



(VII)

eingesetzt werden, in der

$R^7$  für Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Aralkyl steht.

- 5 Für die Definition von Alkyl, Alkenyl, Aryl und Aralkyl gilt der oben angegebene Bereich in gleicher Weise. Selbstverständlich können die Substituenten  $R^5$  ihrerseits durch eine oder mehrere unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen und/oder Atome, beispielsweise Chlor, Brom,  $C_1-C_4$ -Alkyl, Cyano, Carboxyl,  $C_1-C_4$ -Alkyloxy-carbonyl oder Hydroxy, bevorzugt Methyl, Ethyl, Cyano, Carboxyl oder Hydroxy, substituiert sein.
- 10

- Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Carbonsäuren sind: Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Iso-buttersäure, Trimethylelessigsäure, Valeriansäure, Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Acrylsäure, Cyanessigsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Angelikasäure, Tigelinsäure, Norbonencarbonsäure, Sorbinsäure, Maleinsäure, Cyclohexancarbonsäure, Cyclopentancarbonsäure, Cyclooctancarbonsäure, Cyclopentencarbonsäure, Cyclohexencarbonsäure, Benzoessäure und Benzoldicarbonsäuren (1,2; 1,3; 1,4).
- 15
- 20

EC 119

3105399

- 17 -

.19.

Bevorzugte Carbonsäuren für das erfindungsgemäße Verfahren sind solche der Formel



in der

- 5  $R^{15}$   $C_1-C_8$ -Alkyl,  $C_2-C_8$ -Alkenyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet.

Besonders bevorzugt sind Carbonsäuren der Formel



in der

- 10  $R^{15}$   $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_2-C_4$ -Alkenyl oder Phenyl bedeutet.

- Das Olefin kann mit der Carbonsäure in einem Verhältnis von 0,1 bis 10 Mol, bevorzugt 0,2 bis 4 Mol Olefin je Mol Säure umgesetzt werden. Für den Fall, daß das erfindungsgemäß eingesetzte Olefin und die erfindungsgemäß eingesetzte Carbonsäure unterschiedliche Neigung zu unerwünschten Nebenreaktionen, wie Polymerisationen, zeigen, wird beispielsweise bei diskontinuierlichen Ansätzen die weniger zu Nebenreaktionen neigende Komponente, in vielen Fällen die Carbonsäure, mit dem dotierten sauren Ionenaustauscher vorgelegt und die zu Nebenreaktionen neigende Komponente, zumeist das Olefin, unter Rühren sukzessiv zugesetzt. Bei kontinuierlicher Verfahrensdurchführung kann es vorteil-
- 15
- 20

haft sein, die weniger zu Nebenreaktionen neigende Komponente im Überschuß zusammen mit der zweiten Komponente einzuspeisen.

5 Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird der mit Kationen dotierte Ionenaustauscher durch Filtration oder Zentrifugieren abgetrennt. Dieser kann sowohl bei diskontinuierlicher als auch bei kontinuierlicher Verfahrensweise erneut zur Reaktion eingesetzt werden. Das von diesem mit Kationen dotierten Ionenaustauscher befreite Reaktionsgemisch wird in üblicher  
10 Weise in nachgeschalteten Kolonnen fraktioniert, wobei wegen der Polymerisationsempfindlichkeit etwa nicht-umgesetzter Ausgangsstoffe oder beim Vorliegen ungesättigter Gruppen in den Reaktionsprodukten Polymerisationsinhibitoren zugesetzt werden können und wobei  
15 man weiterhin bei möglichst niedrigen Temperaturen, beispielsweise unter Anwendung von Vakuum, arbeitet. Bei Umsetzungen mit starken Säuren, beispielsweise Essigsäure oder Propionsäure kann es vorteilhaft sein, etwa überschüssige, nicht umgesetzte Säure aus dem  
20 Reaktionsgemisch, beispielsweise mit Hilfe einer Wasserwäsche, zu entfernen. Diese Säuren können wieder aufkonzentriert und erneut eingesetzt werden. Das bei der Aufkonzentration anfallende Wasser, beispielsweise  
25 eine 3 %ige wäßrige Essigsäure als Azeotrop, kann erneut zur Wasserwäsche eingesetzt werden.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es, die bisher bei der Veresterung von Olefinen beobach-

EC 119

tete unerwünschte Bildung von Oligomeren oder sogar Polymeren weitgehend zu unterdrücken.

- Beim Einsatz von wenig polymerisationsempfindlichen Olefinen, beispielsweise solchen der Formel (II), wie n-Buten-1 oder n-Buten-2, ist eine Neutralisation von etwa 1-50 %, bevorzugt 3-40 %, besonders bevorzugt 5-25 % der Säuregruppen des Ionenaustauschers zur Unterdrückung der Oligomerenbildung bei gleichzeitiger Erhöhung der Esterbildung ausreichend. Bei geringeren Neutralisationsgraden ist weiterhin der Einfluß der Wertigkeit des zur Neutralisation eingesetzten Kations und sein Radius von geringerem Einfluß. So ist beispielsweise eine etwa 5-10 %ige Neutralisation mit dem großvolumigen Triethylamin erfindungsgemäß beim Einsatz von Olefinen der Formel (II) vorteilhaft wirksam.

- Die erfindungsgemäße teilweise Neutralisation des Ionenaustauschers bewirkt weiterhin eine beträchtliche Erhöhung der Lebensdauer, während ein unbehandelter Ionenaustauscher deutlich schneller seine Aktivität für die Veresterung verliert. Erfindungsgemäß werden damit die Katalysatorkosten beträchtlich gesenkt.

- Bei stärker polymerisationsempfindlichen Olefinen, besonders Diolefinen mit konjugierten Doppelbindungen, wird der Neutralisationsgrad zur möglichst weitgehenden Unterdrückung der Oligomerenbildung auf höhere Werte, beispielsweise 35-85 %, bevorzugt 40-80 %,

- besonders bevorzugt 45-75 % eingestellt. Hierbei sind einwertige Ionen mit einem Radius von 0,68-1,78 Å, bevorzugt 0,9-1,7 Å, besonders wirksam, wobei die Wirksamkeit mit steigendem Radius zunimmt. Die optimale
- 5 Anpassung an bestimmte einzelne Veresterungsreaktionen kann im Rahmen dieser Beschreibung und der anschließenden Beispiele durch einfache Vorversuche ermittelt werden.

- In gleicher Weise wird auch die Oligomerisation und
- 10 Polymerisation von eingesetzten Carbonsäuren mit olefinischen Doppelbindungen erfindungsgemäß weitgehend unterdrückt. Dies gilt ebenso für Reaktionsprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens, die noch ungesättigte Gruppen enthalten.

- 15 Bei der Veresterung von Diolefinen können sich neben den Estern der Monomeren auch noch Ester der Dimeren und Trimeren bilden.

- Diese Bildung von Estern der Dimeren und Trimeren kann in vielen Fällen erwünscht sein, da hierbei interessante
- 20 und wertvolle Produkte in hoher Selektivität erhalten werden, die sonst nur schwer zugänglich sind. So eignet sich diese Veresterungsmethode besonders zur selektiven Veresterung von Isopren zu Prenylacetat, einem wertvollen Rohstoff zur Herstellung geruchs-
- 25 intensiver Prenylester, ferner zu den wertvollen Riech-



5 stoffen wie Geranyl- und Nerylacetat. Beim Geranyl- und Nerylacetat handelt es sich beispielsweise um eine gezielte Acetoxylierung von einem während des Reaktionsablaufs gebildeten Dimeren des Isoprens unter Vermeidung weitergehender Polymerisation.

10 So ist weiterhin überraschend, daß die erfindungsgemäß einzusetzenden, teilweise durch Kationen neutralisierten Ionenaustauscher, die nach DE-OS 27 06 465 beispielsweise die Veretherung des Butadien unterdrücken, zur Veresterung auch des Butadien herangezogen werden können.

15 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin herstellbaren gesättigten und besonders ungesättigten Ester finden Verwendung als Lösungsmittel, Weichmacher, Riechstoffe, wie beispielhaft bereits erwähnt, und als polymerisationsfähige Verbindungen, die sich als Monomere oder als Comonomere einsetzen lassen.

Beispiel 1

Zu einer Aufschlammung von 100 g - bezogen auf die Trockensubstanz - eines handelsüblichen, freie Sulfonsäuregruppen enthaltenden Kationenaustauschers auf der Basis eines mit Divinylbenzol vernetzten Polystyrols (Lewatit SPC 118 der Fa. Bayer AG) mit 4,08 Milliäquivalent pro Gramm Trockensubstanz in 600 ml entmineralisiertem Wasser läßt man langsam unter Rühren eine Lösung von 13,7 g Kaliumchlorid in 200 ml entmineralisiertem Wasser zutropfen. Nach Beendigung des Zutropfens läßt man 2 Stunden nachrühren. Der Katalysator wird dann abgesaugt, neutral gewaschen und im Vakuum bei 75°C getrocknet. Man erhält einen Kationenaustauscher, dessen Sulfonsäuregruppen zu 45 % mit Kaliumionen neutralisiert sind.

Anstelle von Kaliumchlorid können zur Erreichung des gleichen Ergebnisses auch 10,3 g Kaliumhydroxid eingesetzt werden. Hierbei braucht nicht neutral gewaschen zu werden. Ebenso ist ein Arbeiten in Methanol statt Wasser möglich; das Methanol läßt sich überdies leichter als Wasser vom dotierten Ionenaustauscher abtrennen.

Setzt man statt des Kaliumchlorids bzw. Kaliumhydroxids die äquivalente Menge von 9,8 g Ammoniumchlorid ein, so erhält man einen zu 45 % mit Ammoniumionen dotierten Kationenaustauscher.

Beispiel 2

5 Für eine Veresterung von (Di-)Olefinen mit Eisessig als Säurekomponente empfiehlt sich zur Herstellung eines dotierten Katalysators der folgende einfachere Weg:

10 Zu einer Aufschlämmung von 50 g Trockensubstanz eines sulfonsauren Ionenaustauschers wie in Beispiel 1 in 200 ml Eisessig gibt man 9,0 g festes Kaliumacetat in kleinen Portionen unter Rühren und Erwärmen auf 50°C hinzu. Nach einer Stunde ist der Katalysator gebrauchsfertig; seine Sulfonsäuregruppen sind zu 45 % mit Kaliumionen neutralisiert. Zum Einsatz des Katalysators kann der Eisessig abfiltriert werden oder auf den Reaktionsansatz angerechnet werden.

15 Entsprechend kann man auch andere Alkaliionen mittels der betreffenden Alkaliacetate auf saure Ionenaustauscher auftragen.

Beispiel 3

20 In einen Autoklaven von 100 ml Fassungsvermögen wurden die unten angegebenen Mengen Katalysator, Eisessig und 2-Methylbuten-(1) eingefüllt. Nach Verdrängen der Luft wurden 10 bar Argon aufgedrückt. Dann wurde unter Rühren mittels Magnetrührer auf 90°C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde 7 Stunden lang gehalten.

Als Katalysatoren wurden eingesetzt:

- a) Ionenaustauscher nach Beispiel 2, Korngröße  $< 0,2$  mm, ohne Kaliumionen;  
 b) Katalysator nach Beispiel 2, Korngröße  $< 0,2$  mm, zu  
 5 45 % mit Kaliumionen dotiert.

Die eingesetzten Katalysatormengen wurden so berechnet, daß die Menge an freien Sulfosäuregruppen gleich war.

Katalysator	nach a)	nach b)
Einsatz Katalysator in g	2,56	5,0
Einsatz Eisessig in g	24,0	24,0
Einsatz 2-Methylbuten-(1) in g	14,0	14,0
Reaktionsprodukte in g	8,46	3,13
davon tert.-Amylacetat in g	0,91	2,53
das entspricht einer Selektivität in %	10,8	80,8

#### Beispiel 4

- 10 Beispiel 3 wurde wiederholt, wobei anstatt 2-Methylbuten-1 2-Methylbuten-2 eingesetzt wurde und die Temperatur von 90°C nur 5 Stunden gehalten wurde.

Katalysator	wie 3a)	wie 3b)
Einsatz Katalysator in g	2,56	5,0
Einsatz Eisessig in g	24,0	24,0
Einsatz 2-Methylbuten-(2) in g	14,0	14,0
Reaktionsprodukt in g	8,84	3,51
davon tert.-Amylacetat in g	1,13	2,25
das entspricht einer Selektivität in %	12,8	64,1

EC 119

Beispiel 5

In einem Autoklaven von 100 ml Inhalt wurden Katalysator und Eisessig vorgelegt. Nach Verdrängen der Luft wurde Butadien eingefüllt und ein Argondruck von 10 bar eingestellt. Dann wurde unter Rühren mittels Magnetrührer auf 100°C aufgeheizt.

Als Katalysatoren wurden eingesetzt:

- a) Ionenaustauscher nach Beispiel 2 ohne Kaliumionen
- b) Katalysator nach Beispiel 2, zu 45 % mit Kalium dotiert
- 10 c) Katalysator ähnlich Beispiel 2, zu 55 % mit Kalium dotiert

Die eingesetzten Katalysatormengen sind so berechnet, daß der Anteil an freien Sulfosäuregruppen konstant bleibt.

Katalysator	nach a)	nach b)	nach c)
Einsatz Katalysator in g	2,56	5,0	6,2
Einsatz Eisessig in g	52,0	52,0	52,0
Einsatz Butadien in g	22,0	23,6	17,5
Reaktionszeit in Stunden	5	5	4
Reaktionsprodukte in g	22,3	15,7	12,0
davon Acetoxabutene in g	6,6	12,0	10,4
das entspricht einer Selektivität in %	30	76	87

Die Acetoxybutene bestehen überwiegend aus 1-Acetoxybuten-2, gefolgt von 3-Acetoxybuten-1 und 4-Acetoxybuten-1. Durch Hydrieren lassen sich diese in n-Butyl- und Isobutylacetat überführen.

5 Beispiel 6

In einem thermostatisierten Reaktionsgefäß mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Rührer wurden 180 g = 3 Mol Eisessig und im Tropftrichter 68,1 g = 1 Mol Isopren vorgelegt. Dem Eisessig wurden dann die in  
10 der anliegenden Tabelle angegebenen Mengen an fein gepulvertem Katalysator zugesetzt, wobei der Gehalt an Gesamt-Sulfonsäuregruppen (= Summe freie und neutralisierte) konstant gehalten wurde.

Nach Hochheizen auf die angegebenen Temperaturen wurde  
15 das Isopren innerhalb von 3 Stunden unter Rühren zuge- tropft. Anschließend wurden die Reaktionsprodukte auf- gearbeitet und gaschromatographisch bestimmt.

Aus der Tabelle sieht man den Einfluß der Dotierung der Ionenaustauscher auf die Selektivität der Reaktionspro-  
20 dukte. Während der nicht-dotierte Ionenaustauscher nach Beispiel 2 überwiegend Isopren zu Terpenen und Sesqui- terpenen umsetzt, nimmt mit zunehmender Kalium-Dotie- rung der Anfall an Prenylacetat zu, obgleich der An- fall an Reaktionsprodukten sinkt, die Selektivität an  
25 Prenylacetat steigt erheblich. Gleichzeitig steigt auch der Anfall an Geranyl- und Nerylacetat in den Terpenacetaten.

EC 119

Tabelle zu Beispiel 6

## Veresterung von Isopren mit Essigsäure \*

Katalysator-Dotierung	keine	K 25	K 35	K 45	Li 35	Na 35	NH <sub>4</sub> 35	Cs 35	K 45	K 55
in g	5,0	5,2	5,3	5,4	5,0	5,2	5,1	6,0	5,4	5,5
Reakt.-Temp. °C	20	20	20	20	20	20	20	20	30	30
Reakt.-Produkte in g	66,2	57,0	40,2	27,3	57,7	52,4	48,4	37,6	46,7	33,7
davon Prenylacetat in g	6,4	14,9	19,5	16,6	8,8	15,3	21,6	20,2	20,8	20,3
davon C <sub>10</sub> -Acetate in g	16,3	13,6	8,0	3,9	12,6	9,4	7,8	5,5	11,5	3,0
davon Terepene und Äthere in g	43,5	28,5	12,7	6,8	36,3	27,7	19,0	11,9	14,4	10,4
Isopren-Umsatz in %	85,5	67,3	42,1	26,9	73,0	62,1	52,7	38,8	49,0	34,2
Selektivität an Prenylacetat %	5,8	17,2	36,2	48,1	9,5	19,1	32,0	40,5	32,9	46,4
Selektivität an C <sub>10</sub> -Acetaten %	19,4	20,5	19,5	14,8	17,5	15,4	15,0	14,4	24,0	9,0
Gehalt der C <sub>10</sub> -Acetat in % an Geranyl- und Nerylacetat	8,1	29,8	43,9	55,2	2,9	38,9	55,0	43,7	42,1	52,9

\* Katalysator-Dotierung: keine = nicht dotierter Ionenaustauscher wie in Beispiel 2;

K, Li, Na, NH<sub>4</sub>, Cs = Kation zur Dotierung;

Zahl = Prozentsatz der mit dem genannten Kation neutralisierten Sulfonsäuregruppen.

3105368A1

329

Beispiel 7

In einem Festbettreaktor, der mit 140 g eines mit 45 % Kalium dotierten Katalysators nach Beispiel 2 gefüllt war, wurden 100 ml/h = 1 Mol Isopren zusammen mit 170 ml/h = 3 Mol Eisessig eingespeist. Die Verweilzeit betrug ca. 1 Stunde, die Reaktionstemperatur wurde auf 40°C konstant gehalten. In zwei nachgeschalteten Kolonnen wurde das anfallende Reaktionsprodukt kontinuierlich aufdestilliert, wobei als Kopfprodukt der ersten Kolonne das nicht umgesetzte Isopren bei Normaldruck abdestilliert wurde. Der Sumpffanteil wurde in einer zweiten Kolonne bei 25 bis 65 mbar in Essigsäure als Kopfprodukt und das Gemisch aus Prenylacetat, Terpenen, Sesquiterpenen und Terpenacetaten als Sumpfprodukt aufgetrennt. Das Isopren und der Eisessig, mit Spuren von Prenylacetat, wurden zum Reaktor rückgeführt.

Der Isopren-Umsatz betrug 49 %. Gegenüber den diskontinuierlichen Versuchen erhöhte sich die Selektivität der Prenylacetatbildung merklich, während der Terpenanfall zurückging.

Die Selektivität, bezogen auf umgesetztes Isopren, betrug

Prenylacetat	41,6 %
Terpenacetate	25,4 %
Terpene und Höhere	33,0 %

EC 119



Es wurden so aus 10 kg umgesetztem Isopren

7,8 kg Prenylacetat

3,7 kg Terpenacetate

3,3 kg Terpene und Höhere

5 gewonnen.

Die Terpenacetate enthielten ca. 50 % der wertvollen  
Riechstoffkomponenten Geranyl- und Nerylacetat.

#### Beispiel 8

In einem thermostatisierten Reaktionsgefäß mit Tropf-  
10 trichter, Rückflußkühler und Rührer wurden 50 g ge-  
trockneter, nicht-dotierter Ionenaustauscher aus Bei-  
spiel 2 und 240 g Eisessig vorgelegt. Unter Rühren ließ  
man innerhalb von 15 Minuten 10 ml Wasser zutropfen  
und anschließend 30 Minuten nachrühren. Das Wasser  
15 lagerte sich hierbei als Hydroniumion an die Sulfon-  
säuregruppen des Katalysators an. Dann ließ man bei  
einer Reaktionstemperatur von 20°C innerhalb von 5 Stun-  
den 68 g = 1 Mol Isopren zutropfen.

Vergleichsweise wurde die Reaktion unter gleichen Be-  
20 dingungen ohne Wasserbehandlung, d.h. mit normal über  
Nacht bei 70°C im Vakuum getrocknetem Ionenaustauscher  
durchgeführt.

Es wurden folgende Ausbeuten und Produkte erhalten:

EC 119

Ionenaustauscher	mit 10ml Wasser	getrocknet
Reaktionsprodukte in g	54,1	66,2
= Umsatz in %, bez. auf Isopren	57,8	88,1
davon Prenylacetat in g	25,9	6,4
= Selektivität in %	35,1	5,7
Geranyl- und Nerylacetat in g	5,1	1,3
Geraniol, Linalool und Terpeneole, g	2,0	-
andere C <sub>10</sub> -Alkohole und -Acetate, g	4,7	15,0
Terpene in g	10,7	} 43,5
Höfersiedende in g	5,7	

5 Der Vergleich dieser Beispiele zeigt, daß durch Wasser-  
zusatz die Bildung von oligomeren Produkten (Terpene  
und Terpenacetate) stark zurück gedrängt wird, wäh-  
rend überraschenderweise der Anfall an wertvollen Riech-  
stoffkomponenten, wie Geranyl- und Nerylacetat, ferner  
Geraniol, Linalool und Terpeneole stark zunimmt.

#### Beispiel 9

10 In einem thermostatisierten Reaktionsgefäß mit Rück-  
flußkühler, Tropftrichter und Rührer wurden 120 g Eis-  
essig nebst jeweils 10 g feingemahlenem

- a) zu 55 % mit Kaliumionen dotierten Katalysator ana-  
log Beispiel 2;
- 15 b) zu 65 % mit Kaliumionen dotierten Katalysator ana-  
log Beispiel 2;
- c) zu 75 % mit Kaliumionen dotierten Katalysator analog  
Beispiel 2

vorgelegt. Zu dieser Suspension ließ man unter Rühren innerhalb von 3 Stunden 66,1 g = 1 Mol frisch destilliertes Cyclopentadien zutropfen und eine Stunde nachrühren. Die Reaktionstemperatur betrug 20°C.

5 Folgende Acetoxylierungsprodukte wurden erhalten:

Katalysator mit K <sup>+</sup> -Dotierung	55 %	65 %	75 %
Acetoxylierungsprodukte in g	35,1	28,4	23,6
davon			
Cyclopentenylacetat in %	11,7	15,5	21,2
Dicyclopentenylacetat in %	31,9	39,4	47,0
C <sub>15</sub> -Acetat in %	56,4	41,5	31,8

Daneben entstand Dicyclopentadien. Dieses läßt sich bekanntlich leicht thermisch in das Ausgangsprodukt Cyclopentadien zurückführen, so daß praktisch jeweils diese  
 10 Acetate in Summe mit 100 %iger Selektivität gebildet wurden.

Setzt man statt der mit Kalium dotierten Katalysatoren den nicht-dotierten Ionenaustauscher aus Beispiel 2 ein, so tritt totale Polymerisation des Cyclopentadiens  
 15 bis zur Verkokung ein.

#### Beispiel 10

In einem thermostatisierten Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer wurden 222 g Propionsäure nebst jeweils

- a) 10 g getrockneten und fein gemahlenem nicht-dotiertem Ionenaustauscher bzw.  
 b) 10 g getrockneten und fein gemahlenem mit 25 % Kalium dotiertem Katalysator analog Beispiel 2

5 vorgelegt.

Zu dieser Suspension wurde unter Rühren innerhalb von 6 Stunden 208 g frisch destilliertes Styrol zugetropft. Die Reaktionstemperatur betrug 30°C.

Folgende Produkte wurden erhalten:

10 Katalysator	nach a)	nach b)
Reaktionsprodukte in g	264	192
davon Phenylethylpropionat in g	73	127
bzw. Phenylethylpropionat in %	28	66
Umsatz Styrol in %	93	63
Ausbeute an Phenylethylpropionat in %	21	36
Selektivität Phenylethylpropionat in %	22	57

#### Beispiel 11

- 15 In einem thermostatisierten Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer wurden 180 g Eisessig nebst 10 g feingemahlenem Katalysator nach Beispiel 2, der mit 45 % Kalium dotiert war, vorgelegt. Unter Rühren und bei konstanter Reaktionstemperatur von 50°C wurde innerhalb von 5 Stunden 86 g frisch destilliertes Vinylacetat zugetropft.

Es fielen an:

	Reaktionsprodukte	136	g
	davon 1,1-Diacetoxyethan	127	g
	davon 1,1-Diacetoxyethan	93	%
5	Selektivität bezogen auf Vinyl- acetat	87	%

### Beispiel 12

In einen Festbettreaktor wurde ein Buten-Eisessig-Gemisch folgender Zusammensetzung

10	i-Butan	2,35 %
	n-Butan	8,97 %
	i-Buten	0,49 %
	n-Buten-1	10,28 %
	n-Buten-2 trans	19,74 %
15	n-Buten-2 cis	12,27 %
	höhere Kohlenwasserstoffe	0,08 %
	Eisessig	45,52 %

- kontinuierlich bei einer konstanten Temperatur von 100° und einem Druck von 20 bar über dotierte Katalysatoren gefahren, Das Molverhältnis Summe C<sub>4</sub>-Olefine:Eisessig betrug 1 : 1. Die Einsatzmenge (Summe C<sub>4</sub>-Schnitt + Eisessig) betrug 25 g = 33 ml pro Stunde. Die in der Tabelle angegebenen Mengen Katalysator entsprechen infolge der Quellung einem
- 25 Volumen von etwa 30 ml. Somit betrug die LHSV (liquid hourly space velocity) etwa 1 ml Substrat

pro 1 ml Katalysator pro Stunde. Die Reaktions-  
produkte wurden gesammelt und jeweils alle 4 Stunden  
bilanziert. Die Katalysatoren hatten jeweils als  
Grundlage den Ionenaustauscher Lewatit SPC 118  
5 in gekörnter Form und waren entsprechend den Bei-  
spielen 1 bzw. 2 mit 5 %, 15 % und 25 % Kalium-,  
5 % Barium-, 5 % Zink- und 5 % Eisen-III-Ionen,  
ferner 5 %, 10 % und 25 % Triethylammoniumion (TEA)  
dotiert. Als Vergleich wurde der nicht dotierte  
10 Lewatit SPC 118 eingesetzt. Bei der Katalysator-  
einwaage wurde der Gehalt an Gesamt-Sulfonsäure-  
gruppen (= Summe freie und neutralisierte) konstant  
gehalten.

An der Tabelle sieht man den Einfluß der Dotierung  
15 der Ionenaustauscher auf die Ausbeute und Selekt-  
tivität des 2-Butylacetats bzw. der  $C_4$ -Dimeren.  
Mit zunehmender Dotierung mit Kalium-Ionen nehmen  
Ausbeute und Selektivität des 2-Butylacetats zu,  
während die  $C_8$ -Olefine entsprechend abnehmen. Eine  
20 jeweils 5 %ige Dotierung des Ionenaustauschers mit  
Kalium, Barium oder Triethylamin bringt etwa die  
gleiche Ausbeutesteigerung an 2-Butylacetat. Mit  
25 % Triethylamin sinkt der Anfall an Butyl-  
acetat stark, obgleich die Selektivität noch zu-  
nimmt.

EC 119

Tabelle zu Beispiel 12

## Veresterung n-Buten mit Essigsäure

Katalysator-Dotierung *	keine	K 5	K 10	K 25	Ba 5	TEA 5	TEA 10	TEA 25	Zn 5	Fe(III) 5
Katalysator in g	10,7	10,8	10,9	11,2	10,9	10,9	11,2	11,9	10,8	10,7
Einsatz Essigsäure in g	44,2	45,8	45,8	45,8	44,2	45,5	45,5	45,5	45,5	45,5
Einsatz C <sub>4</sub> -Schnitt in g	55,8	54,2	54,2	54,2	55,8	54,5	54,5	54,5	54,5	54,5
davon Butene in g	44,5	42,9	42,9	42,9	44,5	43,1	43,1	43,1	43,1	43,1
Reaktionsprodukte in g	58,8	60,5	59,4	59,0	58,4	60,2	59,2	43,5	59,8	60,9
davon 2-Butylacetat in g	53,1	56,0	56,4	57,0	55,2	55,8	55,9	42,1	52,8	53,7
davon C <sub>4</sub> -Dimere in g	5,7	4,5	3,0	2,0	3,2	4,4	3,2	1,4	7,0	7,2
Essigsäure-Umsatz in %	62,1	63,2	63,6	64,3	64,5	63,4	63,5	47,8	60,0	61,0
Buten-Umsatz in %	71,7	73,7	70,6	69,0	68,2	72,6	70,3	50,5	75,5	77,1
Selektivität an 2-Butylacetat in %	81,8	85,8	90,1	93,3	89,3	86,0	89,3	93,6	78,5	78,2

\* Katalysator-Dotierung: keine = nicht dotierter Ionenaustauscher wie in Beispiel 2;

K, Ba, TEA, Zn, Fe(III) = Kation zur Dotierung

Zahl = Prozentsatz der mit dem genannten Kation neutralisierten Sulfonsäuregruppen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**